

Prof. dr hab. Janusz Wolny
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademii Górniczo-Hutniczej
im. Stanisława Staszica w Krakowie,
al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Piotra Fabrykiewicza zatytułowanej
„Weryfikacja symetrii sieci krystalicznej i magnetycznej wybranych materiałów”**

Niniejsza recenzja została sporządzona na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki Fizyczne” Uniwersytetu Warszawskiego. Recenzowana rozprawa mgra Piotra Fabrykiewicza powstała w Zakładzie Struktur Materii Skondensowanej Instytutu Fizyki Doświadczanej UW. Promotorem Doktoranta jest prof. dr hab. Radosław Przeniosło.

Tematem rozprawy jest weryfikacja symetrii sieci krystalicznej i magnetycznej wybranych materiałów. Magnetyzm jest zjawiskiem powszechnie występującym w przyrodzie, a jego opis wiąże się z opisem oddziaływań towarzyszących poruszającym się ładunkom. Dzięki teorii względności potrafimy przypisać poruszającym się ładunkom bezźródłowe pole magnetyczne i stowarzyszyć z nim wartości momentu magnetycznego przypisanego do konkretnego atomu. W przypadku cząstek elementarnych, np. elektronów, istotnym składnikiem oddziaływania magnetycznego jest wewnętrzna liczba kwantowa jaką jest spin cząstki. W skali atomowej prowadzi to pojawienie się momentów magnetycznych związanych z ułożonymi przestrzennie atomami (w tym również z jonami lub molekułami). Zgodnie z tytułem rozprawy Doktorant skupia swoją uwagę na sieci krystalicznej, co zasadniczo zawężyło pole badanych struktur. Periodyczne struktury krystaliczne są bardzo dobrze zdefiniowaną klasą materiałów, którymi rządzi symetria, w postaci teorii grup i reprezentacji.

Ranga dyfrakcyjnych metod badawczych uporządkowania atomów w sieci krystalicznej została doceniona już na początku ubiegłego wieku w przyznanych Nagrodach Nobla, za podejście do analizy obrazów dyfrakcyjnych dla struktur periodycznych (Max von Laue – 1914r oraz Braggowie, William Lawrence wraz z ojcem Williamem Henrym – 1915r). W każdym podręczniku w dziale krystalografia można znaleźć omówienie wszystkich możliwych elementów symetrii dla sieci krystalicznych, tworzących 14 typów sieci Bravais’go opisywanych za pomocą 32 grup punktowych i 230 grup przestrzennych, zdefiniowanych jeszcze w XIX wieku. Na tak zdefiniowanych sieciach krystalicznych pojawiają się atomy (jony) ze swoimi oddziaływaniami (w tym oddziaływaniami magnetycznymi). Występujące oddziaływania mogą współgrać ze strukturą krystaliczną tworząc struktury współmierne, lub konkurować ze sobą, obniżając symetrię tworząc struktury niewspółmierne. Jeżeli odrzucimy wszystkie założenia o wyższości struktur periodycznych nad innymi, otrzymujemy podwaliny współczesnej teorii dyfrakcji, opartej na

teorii miary, jaką jest transformata Fouriera. W myśl ogólnych rozważań matematycznych nad rozkładami prawdopodobieństwa otrzymujemy trzy uzupełniające się składowe obrazy dyfrakcyjnego: składową atomową (czyli powszechnie znane piki braggowskie), składową ciągłą (często utożsamianą z tłem i obrazem ciągłym) i składową osobliwie ciągłą (piki skalujące się fraktalnie). Każda ze składowych odróżnia się od pozostałych skalowaniem natężenia pików dyfrakcyjnych z liczbą atomów biorących udział w dyfrakcji. Doktorant w swojej pracy ograniczył się do analizy pików braggowskich dla układów periodycznych w przestrzeni fizycznej, lub w wielu wymiarach. Odkrycie kwazikryształów z końca XX wieku nauczyło nas, że to co jest periodyczne w wielu wymiarach nie musi być periodyczne w przestrzeni fizycznej. Sieć prosta może nie istnieć, mimo periodycznych serii pików dyfrakcyjnych w przestrzeni wektora falowego, często nazywanej przestrzenią odwrotną. Symetrie dla struktury prostej i odwrotnej mogą się zasadniczo różnić. Analiza wielowymiarowa została stworzona w celu przywrócenia periodyczności zarówno w wielowymiarowej przestrzeni prostej, jak i stowarzyszonej z nią przestrzeni odwrotnej. Takie podejście przywraca równoważność symetrii w obu przestrzeniach i pozwala na stworzenie teorii supersymetrycznej, z czego Doktorant wielokrotnie korzysta z swojej rozprawie. Podwaliny analizy wielowymiarowej zostały stworzone przez P.M. de Wolffa, A. Jannera i T. Janssena (*Superspace Crystallography 1977*) co w rozprawie zostało zbyt wąsko potraktowane i ograniczone do jednego odnośnika literaturowego (dwuautorska pozycja [18]). Kontynuacja tych prac przez grupy D. Mermina i S. van Smaalena oraz zespoły duńskie czy japońskie również została pominięta w rozprawie. Brak również odnośników do pionierskich prac z Wrocławia (działalność grupy Kazimierza Łukaszewicza, kontynuowana przez W. Paciorka). Z kolei dzięki opracowanej przez W. Sikorę „analizie symetrycznej” opartej na teorii reprezentacji rozwiązano wiele struktur magnetycznych w środowisku naukowym Krakowa i Katowic. Autor rozprawy oparł się głównie na osiągnięciach grupy z Bilbao w Hiszpanii (J.M. Perez-Mato i inni), która w ostatnich latach zdominowała rynek udokładnianych i jednolicie opisanych struktur magnetycznych – tworząc profesjonalną bazę struktur magnetycznych. Istotną rolę w udokładnianiu struktur odegrał również opracowany przez V. Petricka program Jana2006.

Zasadniczo w rozprawie stosowane są techniki dyfrakcyjne dla próbek z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego i neutronów. Przyczynki pochodzące od uporządkowania magnetycznego w mierzonym obrazie dyfrakcyjnym są bardzo małe, co prowadzi w kierunku zastosowania promieniowania synchrotronowego o bardzo dużym natężeniu wiązki pierwotnej. Obraz dyfrakcyjny uzyskany dla modulowanej struktury monokrystalicznej składa się często z wielu pików głównych i równie wielu pików satelitarnych. Przekroje pików w płaszczyźnie rozpraszania są elipsami ze zmieniającą się orientacją przestrzenną. Wyznaczenie orientacji elips zdolności rozdzielczej jest bardzo czasochłonne, ale pozwala na skupieniu badań na kilku pikach satelitarnych o najlepszych walorach pomiarowych. W takich przypadkach można się pokusić o precyzyjny pomiar długości wektorów modulacji, jak też ich orientację przestrzenną. W przypadku ciągłej zmiany długości wektora modulacji, np. z temperaturą, często obserwujemy odejście niewspółmiernego wektora modulacji od kierunku wysokiej symetrii i powrót tegoż wektora na kierunek wysokosymetryczny dla wartości współmiernych. Takie zachowanie wektora modulacji znane jest w literaturze jako

„oriented epitaxy”. Z kolei nieciągła zmiana długości wektora modulacji często prowadzi do tzw. ”diabelskich schodów”. Dla próbek proszkowych wiele z tych cennych informacji jest gubionych w procesie uśredniania. Z pomocą przychodzi analiza profilowa stworzona przez Rietvelda w latach 70-tych ubiegłego wieku. W praktyce wszystkie pakiety udokładniające strukturę korzystają z tej metody. Udokładnieniu podlegają położenia atomów w komórce elementarnej w ramach wybranej grupy przestrzennej (magnetycznej lub wielowymiarowej supergrupy). Aby poprawnie wyprofilować piki dyfrakcyjne trzeba skorzystać ze średnich wartości dla zadanych rozkładów prawdopodobieństwa. Zazwyczaj używamy do tego celu rozkładów Gaussa lub Lorentza. Należy jednak pamiętać, że jest to podejście fenomenologiczne i dla bardziej skomplikowanych przypadków (np. pola fazonowe kwazikryształów) takie podejście nie wystarcza i wymagana jest pełna znajomość rozkładu prawdopodobieństwa lub określonej liczby momentów tego rozkładu. Autor używa splotów poszerzenia instrumentalnego oraz poszerzenia spowodowanego morfologią próbki. Przy użyciu splotów funkcji Gaussa i Lorentza otrzymujemy funkcje Voigta lub pseudo-Voigta na podstawie których możemy określić szerokość połówkową piku dyfrakcyjnego. Autor poświęca sporo miejsca analizie szerokości linii dyfrakcyjnych używając różnych znanych z literatury postaci funkcyjnych, gdyż jest to główna metoda eksperymentalna stosowana w rozprawie doktorskiej. W celach porównawczych definiuje szerokość całkową β wykorzystywaną do sygnalizacji zmian w trakcie zmiany struktury. Takie podejście użyte wraz z metodą Rietvelda udokładniania struktury pozwala na, co prawda tylko pośrednie, ale w miarę sensowne badanie zachodzących przejść strukturalnych.

W rozprawie przedstawiono badania struktury magnetycznej dla wybranych materiałów. Pierwszą rozpatrywaną grupą związków są materiały M_2O_3 o strukturze korundu (symetria trygonalna). Roboczą hipotezą badawczą była zmiana symetrii $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i Cr_2O_3 w stanie uporządkowania magnetycznego do symetrii jednoskośnej. Pierwszy z nich (hematyt, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) wykazuje niekolinarne uporządkowanie antyferromagnetyczne momentów magnetycznych jonów żelaza, z dodatkową słabą składową ferromagnetyczną w kierunku prostopadłym do osi [001], co jest zabronione w trygonalnej symetrii krystalicznej. Dokładna analiza dyfrakcyjna oparta na poszerzeniu pików braggowskich potwierdziła zmianę symetrii struktury hematytu na jednoskośną i to zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury Neela. Wykonano również precyzyjne pomiary eksperymentalnej wartości szerokości całkowej pików dla izostrukuralnych związków o strukturze korundu. Pierwsze trzy związki, Ti_2O_3 , V_2O_3 i Cr_2O_3 , wykazały dodatnią deformację jednoskośną, z kolei dwa pozostałe, Al_2O_3 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ujemną deformację jednoskośną. Autor wiąże to obniżenie symetrii układu z występującymi w badanych związkach przejściami fazowymi, np. przejście metal-izolator w V_2O_3 i Ti_2O_3 .

Drugą grupą związków była rodzina związków typu rutyłu, w tym tlenek manganu, $\beta\text{-MnO}_2$ i fluorek manganu, MnF_2 . Występująca w tlenku manganu helisa jest zabroniona dla grupy tetragonalnej. Pomiary dyfrakcyjne dla $\beta\text{-MnO}_2$ potwierdziły obniżenie symetrii do rombowej zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury Neela. Z kolei struktura magnetyczna fluorku manganu jest zgodna z tetragonalną strukturą krystaliczną. Mimo tego, dokładna analiza szerokości pików dyfrakcyjnych prowadzi do jednoznacznego wniosku o symetrii rombowej

badanego układu. Rombowa symetria została również eksperymentalnie potwierdzona dla niemagnetycznego izostrukturnego związku β -PbO₂. Wyrzeka stąd wniosek, że niższa symetria rombowa wynika nie tylko z oddziaływań magnetycznych, ale ułatwia tworzenie się odpowiedniej struktury magnetycznej dla tlenku manganu.

Kolejne badania przeprowadzono dla polikrystalicznego chromu, dla którego występujące uporządkowanie typu fali gęstości spinowej zmienia się od poprzecznej do podłużnej wraz ze zmianą temperatury. Analiza magnetycznych grup superprzestrzennych pokazuje, że taki opis jest niezgodny z powszechnie przyjmowaną strukturą regularną. Poszerzenie refleksów braggowskich w wysokorozdzielczych pomiarach dyfrakcyjnych przy użyciu promieniowania synchrotronowego oraz dyfrakcji neutronów wskazywały na konieczność zmiany symetrii struktury chromu z kubicznej na jednoskośną. Wynik ten został potwierdzony poprzez udokładnienie struktury metodą Rietvelda, która pozwoliła na jednoznaczne oszacowanie wartości kąta β i jego odstępstwo od kąta prostego zarówno dla pokrystalicznego, jak i nanokrystalicznego chromu, w tym również dla fazy paramagnetycznej.

Badania dyfrakcyjne przeprowadzono we współpracy z wieloma ośrodkami zagranicznymi, Hiszpanii, Francji, Wielkiej Brytanii, Niemiec czy Czech. Pomiary wykonano z wykorzystaniem źródeł synchrotronowych: ESRF w Grenoble czy Diamond Light Source w Chilton koło Oxfordu. Pomiary neutronowe były wykonane w Grenoble, Berlinie i Chilton koło Oxfordu.

Rozdział piąty poświęcony jest klasyfikacji uporządkowania magnetycznego bez modulacji. Korzystając z metody Rietvelda udokładniania struktury na samym początku musimy wybrać odpowiednią grupę w ramach której to udokładnianie jest prowadzone. Różnorodność grup przestrzennych wymaga przeprowadzenia skomplikowanych obliczeń dla każdej z nich oddzielnie. Dopiero na podstawie tego dopasowania można wskazać rozwiązanie najbardziej prawdopodobne. Wymaga to dużej cierpliwości i nie zawsze prowadzi do jednoznacznego rozwiązania. Sytuacja szczególnie się komplikuje dla struktur magnetycznych, gdzie liczba grup magnetycznych przekracza półtorej tysiąca i sprawdzenie wszystkich grup wymaga heroicznego wysiłku. Autor rozprawy proponuje uproszczenie tego zadania poprzez zdefiniowanie tzw. modów magnetycznych. Znając współrzędne jonów oraz składowe momentu magnetycznego dla wszystkich jonów w komórce elementarnej mamy określony mod magnetyczny. W kryształach bez modulacji każdą z 1651 grup magnetycznych można przyporządkować do jednej z 32 kategorii, które odpowiadają jednemu z 64 modów magnetycznych. Użyta klasyfikacja pozwala na wskazanie magnetycznych grup przestrzennych mogących opisać dany mod magnetyczny, co zasadniczo usprawnia wyznaczenie struktury magnetycznej. Kilkutysięczny zbiór wszystkich grup magnetycznych zostaje zredukowany do niewielkiej liczby przypadków, które trzeba udokładnić, a uzyskane dopasowania porównać względem siebie. Należy jednak podkreślić, że konstrukcja modu magnetycznego wymaga sporej wiedzy o badanej próbce, uzyskiwanej często na podstawie badań uzupełniających, oraz sporego doświadczenia samego badacza. Na podstawie przytoczonych przykładów Autor pokazuje, że jest to możliwe i przynosi wiele korzyści w procesie udokładniania struktury magnetycznej.

Rozdział szósty rozszerza proponowaną metodę redukcji liczby grup magnetycznych na niewspółmierne modulowane uporządkowanie magnetyczne typu helisy i cykloidy. W tym celu wykorzystuje się fazę modulacji, dla której zbudowany jest czwarty wymiar. Takie rozszerzenie trójwymiarowych magnetycznych grup przestrzennych na wyższe wymiary pozwala na jednoznaczne przyporządkowanie klas krystalograficznych realizujących dany typ struktury, w rozpatrywanym przypadku helisy czy cykloidy. Ważne i bardzo pomocne uzupełnienie rozdziałów 5 i 6 znajduje się Dodatek do rozprawy doktorskiej. Ten 39-cio stronicowy zestaw tabel pozwala na pełną analizę rozważanych w pracy przypadków modów magnetycznych. Ma on wyjątkowe znaczenie w procesie rozwiązywania struktury.

Opis wielowymiarowy jest dobry dla struktur nieskończonych i idealnych. Należy jednak pamiętać o tym, że fizyka eksperymentalna zajmuje się obiektami skończonymi i zdefektowanymi. O strukturze powstającej w przestrzeni fizycznej decydują oddziaływania i entropia układu. Symetria jest rezultatem tych oddziaływań.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę osiągnięcia mgra Piotra Fabrykiewicza należy podkreślić jego duże zdolności do rozwiązywania bardzo złożonych problemów naukowych, do jakich niewątpliwie należy współistnienie struktury magnetycznej i krystalicznej. Bardzo szeroko rozwinięta współpraca z jednostkami zagranicznymi zaowocowała wieloma cennymi eksperymentami wykonanymi w czołowych instytucjach naukowych z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, w tym synchrotronowego, oraz dyfrakcji neutronów. Opracowanie danych dyfrakcyjnych zostało opublikowane w latach 2017-2021 w ośmiu publikacjach (w tym sześć publikacji w Acta Crystallographica serie A i B, jednej publikacji w Physical Review B i jednej publikacji w Physica B), w których Piotr Fabrykiewicz jest wiodącym autorem (w sześciu przypadkach pierwszym autorem, w dwóch pozostałych – drugim autorem). W trzech dodatkowych publikacjach (jedna z J. Appl. Cryst. oraz dwie z Physica B) dotyczących tematyki pokrewnej Doktorant również jest znaczącym autorem. Kilka prac ma również współautorów zagranicznych co świadczy o międzynarodowym uznaniu dla jego osiągnięć naukowych.

Rozprawa doktorska mgra Piotra Fabrykiewicza jest napisana bardzo zwięźle i poparta wieloma przykładami. Autor zamieścił wiele rysunków i tabel wyjaśniających złożony problem grup magnetycznych. Zważyłem niewiele drobnych błędów edytorskich, a jednym z nich jest czasami występująca podwójna pisownia indeksów h , k , l , zarówno czcionką prostą, jak i pochyłą. Błędy te nie mają zasadniczego wpływu na wysoką ocenę całej rozprawy.

Uważam, że zarówno dorobek naukowy mgr. Piotra Fabrykiewicza, jak i przedstawiona rozprawa doktorska spełniają zwyczajowe i ustawowe (w tym Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach wymagania naukowych i tytułe naukowym oraz o stopniach i tytułe w zakresie sztuki) wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Odpowiadając pozytywnie na postawione w zleceniu recenzji pytania Rady Naukowej Dyscypliny Nauki

Fizyczne wnioskuję o dopuszczenia mgr. Piotra Fabrykiewicza do dalszych etapów obrony doktorskiej w tej dyscyplinie.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Wnoszę również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej ze względu na jej charakter użytkowy. Teoria magnetycznych grup przestrzennych i jej rozszerzenie na magnetyczne grupy superprzestrzenne jest aktualnie ciągle tworzona i udział mgr. Piotra Fabrykiewicza w jej zastosowaniu do rozwiązywania konkretnych struktur magnetycznych jest godny podkreślenia. Piotr Fabrykiewicz wykazał się dużymi umiejętnościami w zakresie krystalografii eksperymentalnej, oraz wyjątkową wiedzą z zakresu teorii przestrzennych i superprzestrzennych grup magnetycznych. Jego wiedza została wykorzystana do poprawienia istniejących rozwiązań wielu magnetycznych (i nie tylko) przejść fazowych, co zostało udokumentowane w szeregu publikacjach w najbardziej prestiżowych czasopismach z zakresu krystalografii i fizyki materii skondensowanej. Jest to działalność pionierska i zasługuje na wyróżnienie.



UNIwersytet Warszawski	
BIURO RAD NAUKOWYCH	
2021 -08- 25	
WPŁYNEŁO	
L.dz. 436	Podpis. 